UEBER

FORMYLBERNSTEINSÄUREMETHYL-

UND

AETHYLESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN MATHEMAT.-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

EMIL BÖKLEN

AUS WALDENBURG IN WÜRTTEMBERG.

HANNOVER.

DRUCK VON CARL KÜSTER.

1903.

Von der Fakultät angenommen am 8. Juli 1903.

DEM ANDENKEN

MEINES

TEUREN VATERS

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. W. Wislicenus im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **W. Wislicenus**

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung und das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547018_0132

Einleitung und Allgemeines.

Die vorliegende Arbeit enthält die Untersuchung des Formylbernsteinsäure-Methyl- und Aethylesters, den man nach der synthetischen Methode von W. Wislicenus[1]) aus Ameisensäureester und Bernsteinsäureester mit metallischem Natrium oder Natriumäthylat darstellen kann. Der Aethylester ist bereits früher auf Veranlassung von W. Wislicenus im Würzburger Universitätslaboratorium von K. Hainlein dargestellt worden.[2]) Diese Arbeit wurde aber nicht vollendet.

Aber auch von anderer Seite war der Ester schon gewonnen worden. Anderlini und Borisi[3]) hatten ihn nach der Wislicenus'schen Methode bereitet und kurz beschrieben. Irrtümlich erteilen sie ihm aber die unrichtige Formel eines Succinyloameisenesters

$$COOC_2H_5.CH_2.CH_2.CO.COOC_2H_5$$

ohne einen besonderen Grund dafür anzugeben. Später hat dann auch v. Rothenburg[4]) sowohl Aethyl- als Methylester dargestellt und die Einwirkung des Hydrazinhydrats darauf untersucht. Auch er hatte anfänglich seinen theoretischen Betrachtungen über die Constitution der von ihm erhaltenen Produkte die falsche Formel von Anderlini und Borisi zu Grunde gelegt[5]) und erst auf die Klärung der Sachlage durch W. Wislicenus hin eine Correctur eintreten lassen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2933.

[2]) „ „ „ „ „ 26, 3186.

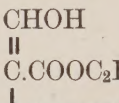
[3]) Atti di R. accad. dei Lincei 1892 II., 253. Gazz. chim. 22, 2, 439.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. 51, 141 und 144 Anm.

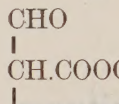
[5]) Ber. d. deutsch chem. Ges. 26, 2061.

Die wahre Constitution des Formylbernsteinsäureesters wird durch eine der beiden folgenden Formeln wiedergegeben:

I.



II.

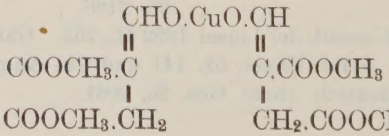


Die intensiv kirschrote Eisenchloridreaktion, die der Ester gibt, und die Leichtigkeit, mit der er sich — in frischem Zustande — an Phenylisocyanat addiert, entscheiden für die Formel I, und der frisch dargestellte ölige Ester wäre daher richtiger nach Claisen's Vorgang als »Oxymethylenbernsteinsäureester« zu bezeichnen. Die Aldoform (II) konnte nicht isoliert werden, doch sind Andeutungen dafür vorhanden, dass in älteren Präparaten des Esters grössere Mengen derselben vorhanden sind, da die Addition an Phenylisocyanat in diesem Falle sehr langsam und unvollständig erfolgt.

Die Resultate der am Schlusse der Arbeit angeführten colorimetrischen Messungen zeigen auch, dass ähnlich wie bei dem Formylphenylessigester in verdünnten alkoholischen und namentlich methylalkoholischen Lösungen nach einiger Zeit die Aldoform vorhanden ist, da solche Lösungen nur eine schwache oder gar keine Eisenchloridreaktion zeigen. Dagegen begünstigen Benzol und Aether als Lösungsmittel die Enolform.

Da sowohl der Aethyl- wie der Methylester bei längerem Stehen nicht wie der Formylphenylessigester erstarren, so darf man wohl annehmen, dass auch die Aldoformen flüssig sind, und dass dies der Grund ist, warum sich hier die letzteren Formen nicht isolieren lassen.

Von dem Methylester wurden die Kupferverbindungen genauer untersucht und die Existenz einer neutralen



und ihres basischen Methylats

$$\begin{array}{r@{}l} & CHO.CuO.CH_3 \\ & \parallel \\ COOCH_3. & C \\ & | \\ COOCH_3. & CH_2 \end{array}$$

nachgewiesen. Letzteres entsteht durch Kochen der neutralen Verbindung mit Methylalkohol und geht beim Kochen mit Benzol wieder in diese über.

Aehnliche Verhältnisse zeigen sich nach W. Wislicenus[1]) allgemein bei den Kupferverbindungen der β-Keto- und β-Aldo-Ester.

Aus dem Methylester wurde die Anilinverbindung, aus dem Aethylester die entsprechende β-Toluidinverbindung dargestellt. In Analogie mit den Versuchen v. Pechmann's[2]) über die Anilinverbindung des Formylessigesters müssen sie als Abkömmlinge des Itaconsäureesters aufgefasst werden:

$$\begin{array}{l} CH.NH.C_6H_5 \\ \parallel \\ C.COOCH_3 \\ | \\ CH_2.COOCH_3 \end{array}$$

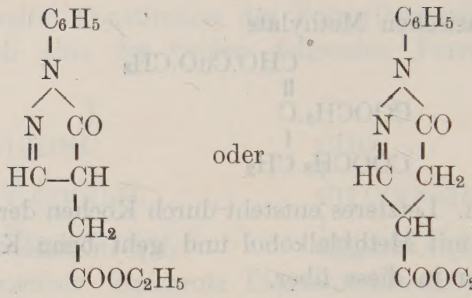
Anilido-Itaconsäuremethylester.

Etwas eingehender wurde die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Methyl- und Aethylester studiert. Die primären Produkte der einfachen Condensation — also die Hydrazone — sind, da sie ölig-harzige Substanzen sind, kaum rein darzustellen. Leicht erhält man jedoch die Produkte der weiteren Condensation durch Erhitzen auf höhere Temperaturen. Die Ringschliessung, die hierbei eintritt, kann in zweierlei Art erfolgen, indem von vornherein nicht zu sagen ist, welche der beiden Carbäthoxylgruppen sich daran beteiligt. Es ist also ohne weitere Versuche nicht zu entscheiden, ob aus Formylbernsteinsäureester und Phenylhydrazin schliesslich ein Pyrazolon- oder Pyridazinonderivat entsteht:

---

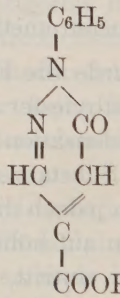
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 3151.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 1040.



v. Rothenburg[1]), der die Einwirkung des Hydrazinhydrats studiert hat, nimmt auf diese Möglichkeiten keine Rücksicht und wählt ohne weiteres die zweite — die Bildung eines sechsgliedrigen Ringes.

Es wurde deshalb versucht, diese Frage durch Oxydation der aus dem Ester durch Verseifung gewonnenen Säure zu entscheiden. Das Resultat war die Aboxydation zweier Wasserstoffatome. Dies spricht für die Richtigkeit der zweiten Formel, da sich, wie im experimentellen Teile erwähnt ist, nach früheren Erfahrungen Pyridazinon leicht zu Pyridazon oxydiert. Im vorliegenden Falle kann eine 1 - Phenyl - 6 - Pyridazon - 4 - Carbonsäure entstehen:

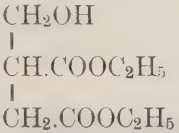


Durch diesen Versuch erhalten auch die v. Rothenburg-schen Annahmen eine ihnen bisher noch mangelnde Stütze.

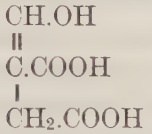
Ein weiteres Kapitel dieser Arbeit enthält die Versuche zur Reduktion des Formylbernsteinsäureesters. Es wurde nachgewiesen, dass derselbe durch Aluminiumamalgam leicht

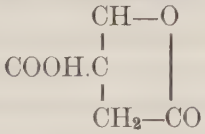
[1]) a. a. O.

reduzierbar ist und in einen Ester übergeht, den man als Itamalsäureester auffassen muss:



Zahlreiche und unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführte Versuche, durch Verseifung des Formylbernsteinsäureesters die Oxyitakonsäure oder ihr Lacton, die Akonsäure





zu erhalten, scheiterten an der leichten Spaltbarkeit des Formylbernsteinsäureesters in Ameisensäure und Bernsteinsäure.

Experimenteller Teil.

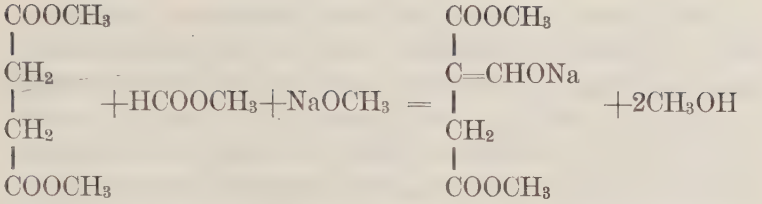
Darstellung des Bernsteinsäuremethylesters.

Der Bernsteinsäuremethylester kann mit Vorteil nach folgendem Verfahren dargestellt werden: 50 g reine Bernsteinsäure werden in 200 g über gebranntem Kalk getrockneten Methylalkohols gelöst. Die Lösung wird nach Zugabe von 20 g koncentrierter Schwefelsäure 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wird der grösste Teil des Methylalkohols aus dem Wasserbade abdestilliert und der Rückstand nach dem Erkalten mit der fünffachen Menge Wasser aufgenommen. Diese Flüssigkeit wird zweimal mit Aether ausgeschüttelt und die Aetherlösungen mit Soda gewaschen, durch trockene Filter abfiltriert und über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach 12 stündigem Stehen wird die Lösung filtriert, der Aether abdestilliert und der Rückstand destilliert. Der Bernsteinsäuremethylester destilliert als farbloses Oel über, das beim Erkalten erstarrt.

Darstellung des Oxymethylenbernsteinsäuremethylesters (Formylbernsteinsäureesters).

$$\begin{array}{l} COOCH_3 \\ | \\ C{:}CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOCH_3 \end{array}$$

Bernsteinsäure- und Ameisensäuremethylester lassen sich durch Natrium oder Natriummethylat zur Natriumverbindung des Oxymethylenbernsteinsäuremethylesters condensieren:



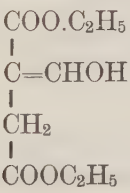
Als bequemes Verfahren wurde das folgende befunden:

20 g reiner Bernsteinsäuremethylester und 12 g Ameisensäuremethylester (für 1 Mol. berechnen sich 8,2 g) wurden in 80 ccm absoluten Aethers gelöst und 3,1 g Natriumdraht hinzugefügt. Die Reaktion verläuft sehr langsam und braucht mehrere Tage zur Vollendung. Während das Natrium allmählich verschwindet, bildet sich in der Flüssigkeit ein bräunlichgelber Niederschlag.

Letzterer — die rohe Natriumverbindung — wird in kaltem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Der ölige Ester wird durch Ausäthern isoliert, die ätherische Lösung durch trockene Filter filtriert, im Vacuumexsiccator abgedunstet und der Rückstand hierauf im Vacuum destilliert. Die Fraktion 100^0—125^0 unter einem Druck von 12 mm wird besonders aufgefangen. Sie besteht fast ganz aus Oxymethylenbernsteinsäuremethylester und kann mit Hülfe der Kupferverbindung völlig gereinigt werden, wie unten beschrieben wird. (Dort befinden sich auch nähere Angaben.)

Die Ausbeute an dem destillierten Rohprodukt betrug in einem besonderen Versuch bei den angegebenen Mengen der Ausgangsmaterialien 7,1 g = 35,5 % der Theorie.

Darstellung des Oxymethylenbernsteinsäureäthylesters. (Formylbernsteinsäureäthylester.)



In derselben Weise, wie oben beschrieben, wurden je 20 g Bernsteinsäureäthylester und 20 g Ameisensäureäthylester in absolut ätherischer Lösung mit 2,6 g Natriumdraht in Reaction gebracht. Der Verlauf der Einwirkung ist ein viel lebhafterer als bei den Methylestern und muss zeitweise durch Abkühlen etwas gemässigt werden. Eine Natriumverbindung schied sich hierbei nicht aus, es war lediglich eine braungefärbte Flüssigkeit entstanden.

Dieselbe wurde mit kaltem Wasser ausgeschüttelt, die wässrige Lösung angesäuert und ausgeäthert, der Ester nach dem Abdunsten des Aethers der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei einem Druck von etwa 12 mm wurde zunächst das zwischen 125° und 140° Übergehende aufgefangen. Vollständig gereinigt kann auch dieser Ester durch das Kupfersalz werden.

Die Ausbeute betrug etwa 60% der Theorie.

Statt des metallischen Natriums kann man auch Natriumäthylat anwenden, und hierbei scheidet sich auch die Natriumverbindung in festem Zustande ab, wie K. Hainlein im Würzburger Laboratorium beobachtete. (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 3186.)

Kupferverbindungen des Oxymethylenbernsteinsäuremethylesters.

Vom Oxymethylenbernsteinsäuremethylester existieren zwei Kupferverbindungen, eine neutrale:

$$\left(\begin{matrix}COOCH_3 - C & \cdot CHO \\ | & \\ COOCH_3 - CH_2 & \end{matrix}\right)_2 Cu$$

und deren basisches Methylat:

$$\begin{matrix}COOCH_3.C.CHO.Cu.O.CH_3 \\ | \\ COOCH_3.CH_2.\end{matrix}$$

Die erstere lässt sich mit Vorteil nach folgendem Verfahren darstellen: Oxymethylenbernsteinsäuremethylester

wird in der 4fachen Menge Methylalkohol gelöst und eine Lösung der berechneten Menge Kupferacetat in der 18fachen Menge Wasser in der Kälte hinzugefügt. Wenn man nun vorsichtig Ammoniak hinzutropft, so fällt die Kupferverbindung als grüner Niederschlag aus.

Nach dem Trocknen wird derselbe aus Methylalkohol oder Benzol umkrystallisiert. Es treten dabei eigentümliche Komplikationen auf. Wenn man aus Methylalkohol umkrystallisiert, geht ein kleiner Teil in das blaue unlösliche basische Methylat über. Aus der heissen filtrierten Lösung krystallisieren grüne Nädelchen vom Schmelzpunkt 133° bis 135° aus, die nach der Analyse in lufttrockenem Zustande noch ein Molekül Krystallwasser enthalten, das also in der ursprünglichen Fällung vorhanden gewesen sein muss und durch das Umkrystallisieren aus Methylalkohol nicht entfernt wurde.

	Gefunden:					Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	V.	$(C_7H_9O_5)_2Cu+H_2O$
C.	—	—	39,13	39,28	39,39	39,32
H.	—	—	4,62	4,90	4,45	4,68
Cu	14,95	14,71	14,60	15,12	14,72	14,81

Anmerkung: Analyse I ist mit einem garnicht umkrystallisierten Präparat ausgeführt, welches in Form von grünen Nädelchen aus der Mutterlauge erhalten wurde, als bei der Bereitung des Kupfersalzes der zuerst ausgefallene Niederschlag rasch abfiltriert worden war.

Analyse II und III stammen von Präparaten, die mehrfach aus Methylalkohol umkrystallisiert sind (grüne Nädelchen).

Analyse IV und V geben die Zusammensetzung von Präparaten, die erst aus Methylalkohol und dann einmal aus Benzol umkrystallisiert sind. Selbst hierbei ändert sich also die Zusammensetzung nicht. Die Krystalle aus Benzol sind grüne Blättchen, deren Schmelzpunkt um etwa 2 Grade höher liegt, als der der Nädelchen aus dem Methylalkohol. Im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure lässt sich das Krystallwasser entfernen:

0,3586 g verloren bis zur Gewichtskonstanz 0,0168 g.

Gefunden:	Berechnet für $(C_7H_9O_5)_2Cu+H_2O$
H_2O 4,68	4,21

Diese nunmehr reine Kupferverbindung besitzt eine grüngelbe Färbung und den Schmelzpunkt 144—145°.

0,2044 g gaben 0,3069 g CO_2, 0,0790 g H_2O und 0,0392 g CuO.

Gefunden:	Berechnet für $(C_7H_9O_5)_2Cu$
C 40,94	41,04.
H 4,29	4,39.
Cu 15,31	15,50.

Befeuchtet man das grüngelbe Salz mit Methylalkohol, so nimmt es diesen auf, wird vollständig trocken und rein grün, bildet also wohl ein Methylalkoholat.

Das basische Methylat.

Jedesmal, wenn man die grüne Kupferverbindung in heissem Methylalkohol löst und kurze Zeit kocht, so geht ein Teil in eine unlösliche blaue Verbindung über. Wenn man das grüne Salz mit etwa der vierfachen Menge des Alkohols kocht, erhält man ungefähr den dritten Teil des Ausgangsmaterials an blauer Verbindung.

Diese kann durch mehrfaches Auskochen mit kleineren Mengen Methylalkohols gereinigt und schliesslich aus sehr viel Methylalkohol, in welchem sie ausserordentlich schwer mit blauer Farbe löslich ist, umkrystallisiert werden. Sie bildet dann sehr kleine blaue sternförmig gruppierte Prismen, die bei 193—194° schmelzen.

Nach der Analyse liegt hier das basische Methylat vor, das folgendem Vorgang seine Entstehung verdankt:

$$(C_7H_9O_5)_2Cu + CH_3OH \quad (C_7H_9O_5)-Cu-O.CH_3 + C_7H_8O_5$$

oder

$$\begin{array}{l} COOCH_3.C{:}CH\text{-}O\text{-}Cu\text{-}O.CH{:}C.COOCH_3 \\ \quad\quad | \qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad + CH_3OH \\ COOCH_3.CH_2 \qquad\quad CH_2.COOCH_3 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} COOCH_3.C.CH{:}O-Cu-O.CH_3 \\ \quad\quad | \\ COOCH_3.CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} COOCH_3.C.CHOH \\ \quad\quad | \\ COOCH_3.CH_2 \end{array}$$

Der Vorgang ist ganz analog der Bildung basischer

Alkoholate aus Formylphenylessigester, Acetessigester und Benzoylessigester.[1])

Analysen:

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_{12}O_6Cu$
C	35,83	36,05	35,88
H	4,51	4,43	4,48
Cu	23,73	23,48	23,73

Genau, wie es bei den angeführten basischen Verbindungen der Fall ist, so verwandelt sich auch hier das basische Methylat beim blossen Zusammengeben mit dem freien Ester in das Neutralsalz zurück:

$COOCH_3.C.CH.O.Cu.O.CH_3$ | $+$ $OHCH:C.COOCH_3$ |
$COOCH_3.CH_2$ $CH_2.COOCH_3$

$= COOCH_3.C.CH.O.Cu.O.CH.C.COOCH_3$ | | $+ CH_3OH$
$COOCH_3.CH_2$ $CH_2.COOCH_3$

und selbst beim blossen Kochen mit Benzol erfolgt die Bildung des Neutralsalzes, welches in grünen Blättchen auskrystallisiert, während in Benzol eine leichtlösliche, beim Verdunsten nicht krystallisierende, sehr kupferreiche Masse zurückbleibt, welche vielleicht zum grossen Teil aus Kupfermethylat besteht:

2 $COOCH_3.C:CH.O.Cu-O.CH_3$ |
$COOCH_3.CH_2$

$= COOCH_3.C:CH.O.Cu.O.CH:C.COOCH_3$ | | $+ Cu(OCH_3)_2$ (?)
$COOCH_3.CH_2$ $CH_2.COOCH_3$

Bei einem Versuch wurden nach dem Abdunsten des Benzols 30,65 % Kupfer gefunden, während reines Kupfermethylat allerdings 50,5 % Kupfer enthalten würde.

---

[1]) Vergl. W. Wislicenus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 3152.

Reiner Oxymethylenbernsteinsäuremethylester.

Aus dem aus Methylalkohol umkrystallisierten Kupfersalz wurde durch Schütteln mit Schwefelsäure und Aether der Ester in Freiheit gesetzt. Er hinterbleibt beim Verdunsten des Aethers als farbloses Oel, das bei vermindertem Druck fractioniert wurde. Nach mehrfacher Wiederholung der Destillation wurde die unter einem Druck von 12 mm bei 112—115° [1]) übergehende Hauptfraction analysiert.

0,2358 g gaben 0,4124 g CO_2 und 0,1203 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_{10}O_5$
C. 47,69	48,28
H. 5,66	5,74

Der Ester gibt ebenso wie die Kupferverbindungen in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine tiefkirschrote Färbung.

1. Einwirkung von 1 Molekül Phenylhydrazin auf Formylbernsteinsäuremethylester.

3 Gramm Ester wurden mit 3 g Methylalkohol vermengt und eine Mischung von 1,86 g Phenylhydrazin und 3,72 g Methylalkohol unter Abkühlen in einer Kältemischung allmählich zugegeben.

Nach dem Abkühlen wurde im Exsiccator bis zur Entfernung des Methylalkohols stehen gelassen und das zurückbleibende dicke Oel im Paraffinbade auf 150° erhitzt. Die Mischung färbte sich dabei etwas dunkler und wurde rasch erkalten gelassen, wobei die Masse etwas fester wurde und auf Zusatz von wenig Aether sich eine bald verschwindende Trübung bildete. Der Aetherzusatz wurde solange fortgesetzt, bis sich ein fester Körper in Flocken abschied, der nach dem Absitzen abgesaugt und solange aus Essigäther umkrystallisiert wurde, bis der Schmelzpunkt konstant war (133—134°). Der Körper krystallisierte in gelblichen Schüppchen und hat nach der Analyse die Zusammensetzung:

$C_{12}H_{12}N_2O_3$

[1]) v. Rothenburg (Journ. f. prakt. Chem.) gibt als Siedepunkt 126° bei 24 mm an.

Analyse:

I. 0,2098 g gaben 0,4754 g CO_2 und 0,0969 g H_2O

II. 0,1612 g gaben 17,7 ccm Stickstoff bei 19° und 743,5 mm Druck.

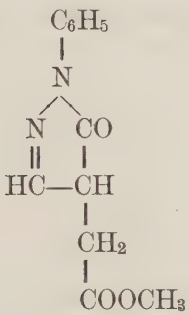
Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $C_{12}H_{12}N_2O_3$
C. 61,79	—	62,07
H. 5,13	—	5,17
N. —	12,35	12,07

Diese Substanz ist also durch Condensation von Formylbernsteinsäureester mit Phenylhydrazin unter Austritt von Wasser und Methylalkohol entstanden:

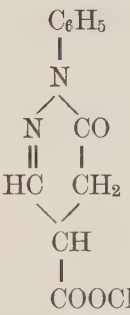
$$C_7H_{10}O_5 + C_6H_8N_2 = C_{12}H_{12}N_2O_3 + H_2O + CH_4O.$$

Ihrer Constitution nach kann sie entweder ein Pyrazolon oder ein Pyridazinon[1]) sein:

I.



II.



Einige Versuche zur Entscheidung dieser Frage sind beim Aethylester mitgeteilt. Diese machen Formel II wahrscheinlicher.

2. Einwirkung von 2 Molekülen Phenylhydrazin auf 1 Molekül Formylbernsteinsäuremethylester.

Auf 6 g Ester wurden 7,44 g Phenylhydrazin in ganz gleicher Weise einwirken gelassen, wie beim vorhergehenden Versuch, wobei ein fast gleich aussehender Körper erhalten wurde, der erst aus Essigäther, dann aus Methylalkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt 144°—145° umkrystallisiert wurde.

[1]) Nomenklatur nach Curtius (Journ. f. prakt. Chemie 50, 526).

Analyse:

I. 0,2222 g gaben 0,5423 g CO_2 und
0,1035 g H_2O

II. 0,0877 g gaben 13,9 ccm Stickstoff bei 19° und 745 mm Druck.

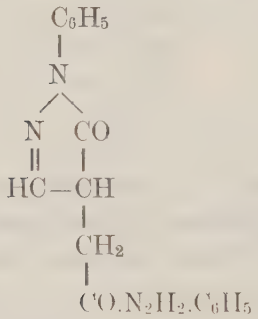
	Gefunden:		Berechnet
	I.	II.	für $C_{17}H_{16}N_4O_2$
C.	66,56	—	66,23
H.	5,17	—	5,19
N.	—	17,85	18,18

Es sind somit 2 Mol. Phenylhydrazin mit einem Mol. Formylbernsteinsäuremethylester nach folgender Gleichung in Reaction getreten:

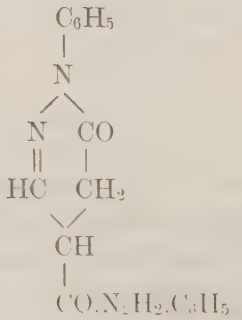
$$C_7H_{10}O_5 + 2C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}N_4O_2 + 2CH_4O + H_2O.$$

Der Körper kann eine der folgenden Constitutionsformeln besitzen:

I.



II.



Da man ihn wohl als das Phenylhydrazid des vorstehend Beschriebenen betrachten darf, so dürfte Formel II in der Wahrscheinlichkeit einen Vorsprung vor den übrigen haben.

Den gleichen Körper erhält man auch, wie sich von selbst versteht, in analoger Weise aus dem Formylbernsteinsäureäthylester. Die Analyse eines solchen Präparates gab 17,92% Stickstoff.

Einwirkung von Anilin auf Oxy-Methylenbernsteinsäure-methylester.

10 g Methylester wurden in 10 g Methylalkohol gelöst und eine Lösung von 10,6 g Anilin in 21,2 g Methylalkohol zugegeben. Nach längerem Stehen im Exsiccator schied sich ein weisser krystallinischer Körper ab, der nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigäther farblose mikroskopisch kleine büschlich gruppierte Nädelchen vom Schmelzpunkt 91°—93° bildete.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ausgenommen Petroläther, ist der Körper leicht löslich. Umkrystallisieren lässt er sich aus heissem Alkohol, Essigäther, Aether, Schwefelkohlenstoff, Eisessig.

Analysen:

I. 0,1993 g gaben 0,4584 g CO_2 und 0,1203 g H_2O.
II. 0,2085 „ „ 0,4750 „ CO_2 „ 0,1123 „ H_2O.
III. 0,2132 g gaben 10,8 ccm Stickstoff bei 22° u. 754 mm Druck.

	Gefunden:			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{13}H_{15}NO_4$
C.	62,72	62,13	—	62,21
H.	6,70	5,98	—	6,02
N.	—	—	5,69	5,62

Der Körper hat sich also nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_7H_{10}O_5 + C_6H_7N = C_{13}H_{15}NO_4 + H_2O.$$

Demnach ist er als Anilidoitaconsäureester

$$C_6H_5.NH.CH{:}C(-CH_2.COOCH_3)(-COOCH_3)$$

aufzufassen, da nach anderen Erfahrungen[1]) in der Gruppe der Anilinverbindungen von β-Formylverbindungen die tautomere Form

$$C_6H_5.N{:}CH.CH(-CH_2COOCH_3).COOCH_3$$

(Anil-Formylbernsteinsäuremethylester) eine geringe Wahrscheinlichkeit besitzt.

[1]) Vergl. v. Pechmann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 25, 1040.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Oxymethylenbernsteinsäureaethylester.

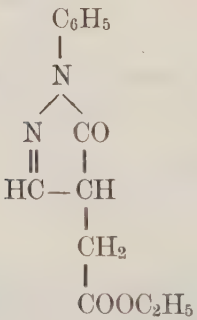
10 g Aethylester wurden mit 5,35 g reinen Phenylhydrazins (fractioniert und aus Aether umkrystallisiert) mehrere Stunden auf dem Wasserbade, dann im Paraffinbade rasch auf 150° erhitzt und sofort wieder in einer Kältemischung abgekühlt Nach dem Abkühlen wurde Aether zugegeben, wobei sich ein gelblicher krystallinischer Niederschag ausschied. Die Ausbeute betrug in diesem Rohprodukt etwa 7—8 g. Durch Auskochen mit Petroläther fractionen von 30—50° Siedetemperatur konnte etwas färbende Verunreinigung entfernt werden. Umkrystallisiert wurde die Substanz durch Lösen in möglichst wenig heissem Alkohol und starkes Abkühlen der filtrierten Lösung, wobei schliesslich schwach gelbliche Blättchen vom Schmelzpunkt 111—112° erhalten wurden. Denselben Körper hatte bereits Herr Dr. Wolff dargestellt und analysiert.[1])

Darnach ist er nach der Gleichung:

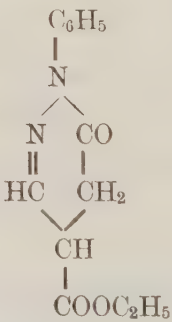
$$C_9H_{14}O_5 + C_6H_8N_2 = C_{13}H_{14}N_2O_3 + C_2H_6O + H_2O$$

entstanden und muss einer der beiden folgenden Körper sein:

I.



II.



[1]) Anm. Analyse des Herrn Dr. Wolff:

I. 0,1273 g gaben 0,2964 g CO_2 und 0,0654 g H_2O

II. 0,1670 g gaben 17,1 ccm Stickstoff bei 750 mm und 23°

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{14}N_2O_3$
C.	63,41	—	63,41
H.	5,70	—	5,70
N.	—	11,34	11,34

1 - Phenyl - 5 - Pyrazolon- 4 - Essigsäureäthylester. 1 - Phenyl - 6 - Pyridazinon- 4 - Carbonsäureäthylester.

Um zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wurde aus dem Ester die Säure dargestellt und diese oxydiert. Nach dem Resultat dieser Versuche wird Formel II wahrscheinlicher.

Verseifung des Esters.

Der Ester wurde mit einem Ueberschuss etwa 15—20-prozentiger Natronlauge gekocht, wobei er rasch in Lösung geht. Beim Ansäuern der erkalteten Flüssigkeit fiel eine krystallinische, schwach gelblich gefärbte Säure aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 178—179° hatte. Die Ausbeute betrug etwa 50% vom Ausgangsmaterial. Krystallwasser enthält die Säure nicht.

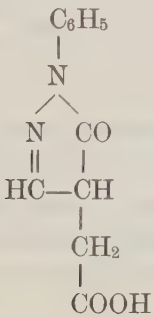
Analyse:

I. 0,1859 g gaben 0,4151 g CO_2 und 0,0765 g H_2O.
II. 0,1737 g gaben 0,3884 g CO_2 und 0,0732 g H_2O.
III. 0,1785 g gaben 19,9 ccm Stickstoff bei 18° und 758,5 mm [Druck.

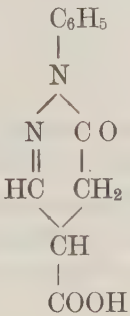
	Gefunden:			Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$
	I.	II.	III.	
C	60,89	60,98	—	60,55%
H	4,57	4,67	—	4,58%
N	—	—	12,85	12,84%

Entsprechend den beim Aethylester angeführten Ueberlegungen kann die Säure eine der beiden folgenden Constitutionsformeln haben, wobei nach dem unten beschriebenen Verlauf der Oxydation Formel II die grössere Wahrscheinlichkeit besitzt:

I.



II.



Oxydation der Säure.

Es ist anzunehmen, dass sich Säuren von den vorstehend angeführten Formeln gegen Oxydationsmittel verschieden verhalten würden und dass aus der Natur des Oxydationsproduktes ein Rückschluss auf die Constitution gemacht werden könnte. Zu diesem Zweck wurde die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Säure untersucht.

Je 0,5 g Säure wurden in 50 ccm Wasser gelöst und in die warme Lösung allmählich $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung eingetragen, wobei die rote Farbe sofort verschwand. Nach Zutropfen von etwa 10 ccm begann die Flüssigkeit sich allmählich durch Ausscheidung von Braunstein zu trüben, nach Zutropfen von etwa 25 ccm fand die Entfärbung des Kaliumpermanganats langsamer statt, und wurden im ganzen 135 ccm der $^1/_{10}$-Normallösung verbraucht. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Oxydation schliesslich in alkalischer Lösung unter Braunsteinhydratbildung verläuft, würden dem Verbrauch von 1 Atom Sauerstoff auf 1 Molekül der Säure ca. 80 ccm der $^1/_{10}$ Norm.-Lösung entsprechen. Nun wurde erhitzt bis der Braunstein eine dichtere Beschaffenheit angenommen hatte und dadurch leicht filtrierbar geworden war.

Nach dem Abfiltrieren wurde die Flüssigkeit auf etwa 40 ccm eingedampft, filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Es schied sich eine flockige gelbbraune Säure ab, die abgesaugt wurde.

Die Ausbeute betrug 60 % der Theorie. Durch Verminderung der Permanganatmenge auf die theoretische Menge liess sich die Ausbeute in einem besonderen Versuch auf ca. 75 % steigern.

In Alkohol, Essigester, Eisessig ist der Körper leicht löslich, in Benzol und Ligroin unlöslich, Aether löst schwieriger.

Aus viel heissem Wasser lässt er sich umkrystallisieren und zeigt nach 3maliger Wiederholung den constanten Schmelzpunkt 181—182°. In diesem Zustande stellt er ein

feinkrystallinisches Pulver dar. Von Sodalösung wird es leicht aufgenommen.

Analysen:

I. 0,2131 g gaben 0,4812 g CO_2 und 0,0769 g H_2O.
II. 0,1871 g gaben 0,4089 g CO_2 und 0,0677 g H_2O.
III. 0,3427 g gaben 38,4 ccm Stickst. bei 19° und 751 mm Druck.
IV. 0,1144 g gaben 13,3 „ „ „ 17° „ 746,5 „ „

	Gefunden:				Berechnet für $C_{11}H_8N_2O_3$
	I.	II.	III.	IV.	
C.	61,58	61,58	—	—	61,11
H.	4,01	4,15	—	—	3,70
N.	—	—	12,73	13,20	12,96

Aus wässrigen Lösungen dieser Säure wurde das Silbersalz dargestellt, indem nach der Neutralisation mit Ammoniak mit Silbernitrat gefällt wurde. Es schied sich als amorpher gelblicher Niederschlag ab.

Analysen:

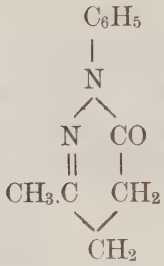
I. 0,1803 g gaben 0,0598 g Silber.
II. 0,1806 g gaben 0,0598 g Silber.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{11}H_7N_2O_3Ag$
	I.	II.	
Ag	33,16	33,11	33,43

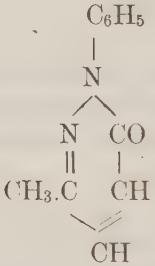
Dieses Silbersalz wurde mit der berechneten Menge Salzsäure (eine Spur weniger) und Wasser gekocht, wobei AgCl ausfiel. Nach dem Abfiltrieren schied sich aus der heissen wässrigen Lösung die ursprüngliche gelbe Säure von dem Schmelzpunkt 181—182° wieder aus.

Aus den Analysen geht hervor, dass bei der Oxydation der ersten Säure eine zweite um zwei Wasserstoffatome ärmere Säure entsteht. Dieser Umstand spricht mehr für die Formel eines Pyridazinons, aus welchem leicht zwei Wasserstoffatome aboxydiert werden können.

So hat Ach[1]) aus dem 1 - Phenyl - 3 - Methylpyridazinon



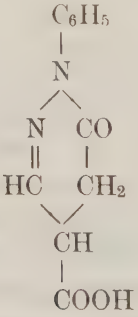
durch die aufeinanderfolgende Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Eiswasser das 1 - Phenyl - 3 - Methyl-Pyridazon



erhalten.

Ganz analog würde sich in dem hier beschriebenen Falle die Oxydation der

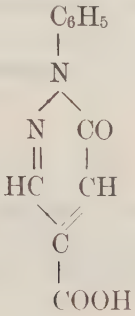
1 - Phenyl - 6 - Pyridazinon - 4 - Carbonsäure



[1]) Ann. 253, 54.

zu der

1 - Phenyl - 6 - Pyridazon - 4 - Carbonsäure



darstellen.

Es ist somit wahrscheinlich, dass bei der Ringschliessung des Phenylhydrazons der Formylbernsteinsäure von den 2 vorhandenen Möglichkeiten jene bevorzugt wird, die zu einem 6 gliedrigen Ringe führt.

Einwirkung von 1 Molekül p-Toluidin auf Formylbernsteinsäureäthylester.

10 g Aethylester wurden in 10 g Aethylalkohol gelöst und darin eine alkoholische Lösung von 5,3 g p - Toluidin unter Abkühlen in einer Kältemischung eingetragen.

Nach einigem Stehen schied sich ein weisser Niederschlag krystallinisch ab, der sich beim Rühren mit dem Glasstab bedeutend vermehrte. Man liess im Exsiccator bis zur Entfernung des Alkohols stehen, saugte ab und erhielt einen weissen festen Körper, der sich an der Luft und am Licht gelblich färbte.

Der Körper war in Petroläther unlöslich, krystallisierte aus Chloroform, Eisessig und Alkohol schlecht, aus Ligroin und Aether gut und wurde aus letzterem umkrystallisiert. Der constante Schmelzpunkt war 115—116°, die Ausbeute 11 Gramm.

Analysen:

I. 0,3463 g gaben 0,8371 g CO_2 [1])

II. 0,2315 g gaben 10,2 ccm Stickstoff bei 19,5° und 756 mm Druck.

Gefunden:			Berechnet für $C_{16}H_{21}NO_4$
	I.	II.	
C.	65,97	—	65,98
N.	—	5,02	4,81

Danach liegt der dem vorbeschriebenen Anilid entsprechende p-Toluido-Itaconsäureester

$$\begin{array}{l} CH_3.C_6H_4.NH.CH:C.COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad CH_2.COOC_2H_5 \end{array}$$

vor.

Beim Erhitzen auf über 150° (stürmisch bei einer Temperatur von 220°) spaltet der Körper Alkohol ab.

Reduction des Formylbernsteinsäureäthylesters mittels Aluminiumamalgam zu Itamalsäureester.

Zunächst wurde nach dem Verfahren von H. Wislicenus [2]) Aluminiumamalgam dargestellt, indem Aluminiumspäne mit Natronlauge und Wasser abgewaschen, mit 0,5 %iger Quecksilberchloridlösung zusammengebracht und nach einmaliger Wiederholung mit Alkohol und Aether nachgespült wurden.

10 g Aethylester wurden in der 4- bis 5fachen Menge absoluten Aethers gelöst und mit Aluminiumamalgam und einigen Tropfen Wasser zusammengebracht, worauf eine lebhafte Wasserstoffentwickelung eintrat, die öfter durch Abkühlen in einer Kältemischung gehemmt werden musste.

Die Reaction wurde unterbrochen, als eine abfiltrierte Probe der ätherischen Lösung keine Eisenchloridreaction mehr zeigte. Nun wurde abfiltriert, das Amalgam verschiedentlich mit absolutem Aether nachgewaschen und der Aether nach dem Filtrieren im Vacuumexsiccator verjagt. Es blieb eine farblose, schwach riechende, sirupartige Flüssigkeit zurück. (Ausbeute von 8,3 g.)

---

[1]) Die Wasserstoffbestimmung ging durch einen Zufall verloren

[2]) Journ. f. pract. Chemie 54, 61.

Die Flüssigkeit destillierte bei 12 mm Druck zwischen 125—156° als farbloses Oel.

Bei der weiteren Fraktionierung destillierte die Hauptmenge schliesslich bei 150—152° [1]). (12 mm Druck.) Diese ist im wesentlichen der Itamalsäureester:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5—CH—CH_2OH \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ COOC_2H_5—CH_2 \end{array}$$

wie die Analyse zeigt.

0,2073 g gaben 0,4037 g CO_2 und 0,1395 g H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_{16}O_5$
C 53,11	52,94
H 7,47	7,84

Verseifung des Itamalsäureesters.

8,25 g Itamalsäureester wurden mit 1,86 g Natrium, das in der 20fachen Menge absoluten Alkohols gelöst war, und 1,46 g Wasser zusammengebracht, wobei sich sofort ein weisses Natriumsalz abschied. Das Gemenge wurde auf dem Wasserbade etwa $^1/_4$ Stunde erwärmt, dann abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und rasch in den Exsiccator gebracht.

Nach der Analyse ist dieser Körper das Natriumsalz der Itamalsäure:

$$\begin{array}{l} CH_2OH.C\,H.COONa \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad CH_2.COONa \end{array}$$

Die Natriumbestimmungen ergaben zwar einen etwas zu niedrigen Gehalt, der sich aber durch die äusserst stark hygroskopischen Eigenschaften des Salzes erklären lässt.

0,1350 g gaben 0,0966 g Na_2SO_4

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_6O_5Na_2$
Na 23,11	23,95

Dieses Natriumsalz wurde mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure von bekanntem Säuregehalt zersetzt und die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator eingeengt, bis das Natriumsulfat auskrystallisiert

[1]) Die Angabe 110°, Ber. 25,3188 beruht wohl auf einem Druckfehler.

war. Dann wurde die Masse mit Alkohol ausgezogen. Die Lösung hinterliess beim Verdunsten einen schwach gefärbten Sirup, der nicht zur Krystallisation zu bringen war. Er wurde in Wasser gelöst und mit Calciumcarbonat bis zu neutraler Reaktion gekocht. Die filtrierte Lösung hinterliess beim Eindampfen einen Gummi, der beim Anreiben mit Alkohol sich in ein weisses Pulver verwandelte, ähnlich wie Reitter[1]) dies für das itamalsaure Calcium beschreibt. Identifiziert konnte es jedoch nicht mit diesem werden, da es sich beim Trocknen auf 180°[2]) noch vor Erreichung konstanten Gewichtes merklich unter Bräunlichfärbung zersetzte.

Es wurde deshalb ein anderer Teil der wässrigen Lösung des Calciumsalzes mit Silbernitrat gefällt. Das ausfallende Silbersalz färbte sich beim Trocknen im Exsiccator etwas grau, zeigte aber bei der Analyse ungefähr den Silbergehalt des itamalsauren Salzes.

0,1650 g gaben 0,0997 g Silber

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_6O_5Ag$
Ag 60,20	59,67

Durch die geringe verfügbare Menge wurde eine sichere Identifizierung der Säure mit Itamalsäure verhindert, doch ist immerhin durch die ausgeführten Analysen von Ester, Natrium und Silbersalz die Reduzierbarkeit des Oxymethylenbernsteinsäureesters zu dem Ester einer Säure von der Zusammensetzung $C_5H_8O_5$ festgestellt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Formylbernsteinsäureäthylester.

2 g Aethylester wurden mit 2,06 g Phosphorpentachlorid zusammengebracht. Es trat eine äusserst lebhafte Reaktion ein, so dass öfters in einer Kältemischung gekühlt werden musste. Das Phosphorpentachlorid ging vollständig in Lösung, und es entstand eine braune sirupdicke Flüssigkeit, die keine Eisenchloridreaktion gab, aber stark nach Phosphoroxychlorid roch.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 2724.

[2]) Vergl. Fittig-Beer An. 216, 83.

Nach dem Abdestillieren des Phosphoroxychlorids wurde der Rückstand im Vacuum wiederholt fraktioniert, dabei verteilte sich derselbe ziemlich gleichmässig in folgende Fraktionen:

(bei einem Druck von 10—12 mm)

100—105°, 105—110°, 110—115°, 115—120°, 120—125°, 125—135°, 135—145°.

Von zwei verschiedenen Fraktionen wurden Chlorbestimmungen ausgeführt:

1. Fraktion von 110—115°.

Angewandte Substanz = 0,1826 g
Gefunden Ag Cl = 0,1433 g
Cl in % = 19,41.

2. Fraktion von 120—125°.

Angewandte Substanz = 0,1406 g
Gefunden Ag Cl = 0,10193 g
Cl in % = 17,93.

Nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CHOH \\ \| \\ C{-}COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2{-}COOC_2H_5 \end{array} + PCl_5 = \begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ C{-}COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2{-}COOC_2H_5 \end{array} + POCl_3 + HCl$$

war ein Chloritamalsäureester $C_9H_{13}O_4Cl$ zu erwarten, für den sich 16,10% Chlor berechnen.

Da sich durch Fraktionieren kaum eine weitere Reinigung erzielen liess, wurden die Produkte der Verseifung unterworfen.

Es war die Absicht, auf diesem Umwege womöglich zur Aconsäure zu gelangen:

$$\begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ COOC_2H_5{-}C \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} + 3H_2O = 3HCl + \begin{array}{l} CHOH \\ \| \\ COOH.C \\ | \\ CH_2.COOH \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CHOH \\ \| \\ COOHC \\ | \\ CH_2.COOH \end{array} = H_2O + \begin{array}{l} CH{-}O \\ \| \quad | \\ COOH{-}C \quad | \\ | \quad | \\ CH_2.CO \end{array}$$

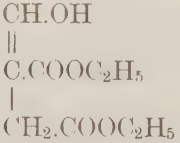
Leider waren alle diese Versuche vergeblich, indem bei vorsichtiger Einwirkung von Alkali oder Natriumcarbonat eine vollständige Verseifung erfolgte, bei energischerer Einwirkung derselben Agentien aber völlige Spaltung eintrat.

Einen ganz ähnlichen Misserfolg hatten zahlreiche und sehr mannigfaltig variierte Versuche, durch Verseifung des Formylbernsteinsäureesters selbst Oxyitamalsäure und deren Lacton, die Aconsäure, zu erhalten.

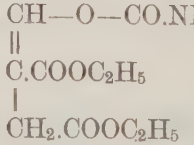
Der glatten Verseifung des Formylbernsteinsäureesters tritt eben seine grosse Neigung zur Spaltung hindernd in den Weg, und es ist nicht sehr aussichtsreich, den offenbar bestehenden Zusammenhang zwischen Formylbernsteinsäureester und Aconsäure durch direkte Überführung experimentell zu erhärten.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Formylbernsteinsäureäthylester.

Dass der gewöhnliche Formylbernsteinsäureester die Enolform



ist, geht schon aus seinem Verhalten gegen Eisenchlorid hervor, mit dem er eine intensiv kirschrote Färbung gibt. Ein weiterer Beweis für diese Formel ist sein Verhalten gegen Phenylisocyanat, mit dem er ein Additionsprodukt



liefert. Um diesen Körper zu erhalten, ist es nur nötig, äquivalente Mengen des Esters und des Phenylisocyanats zu vermischen und vor Feuchtigkeit geschützt stehen zu lassen. Nach kürzerer oder längerer Zeit erfolgt dann die Ausscheidung des Additionsproduktes in Krystallen aus dem öligen Gemisch.

Dabei wurde die interessante Beobachtung gemacht, dass ganz frisch dargestellter Ester rasch (schon nach einer halben Stunde) mit Phenylisocyanat Krystalle auszuscheiden beginnt und nach kurzer Zeit 90% der theoretischen Ausbeute an dem Carbonylsäureester liefert.

Ältere Präparate dagegen scheinen um so langsamer und unvollständiger zu reagieren, je längere Zeit seit ihrer Darstellung verflossen ist. So zeigte ein 4 Monate altes Präparat erst 4 Wochen, nachdem es mit Phenylisocyanat vermischt war, Anfänge einer langsam fortschreitenden Krystallisation, die auch nach sehr langer Zeit nicht vollständig wird. Es liegt nahe, an eine langsame Aldisierung des Oxymethylenbernsteinsäureesters zu denken:

$$\begin{array}{l} CHOH \\ \| \\ C.COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{array} \quad \rightarrow\!\!\!\!\!\!\rightarrow \quad \begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH.COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2.COOC_2H_5 \end{array}$$

Das feste Additionsprodukt lässt sich aus Aether umkrystallisieren und so in Form glänzender, farbloser, gut ausgebildeter kleiner Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 103—104°.

Analyse.

I. 0,2277 g gaben 0,4976 g CO_2 und 0,1209 g H_2O.

II. 0,2466 g gaben 9,3 ccm Stickstoff bei 759 mm und 19°.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{16}H_{19}O_6N$
	I.	II.	
C	59,60	—	59,81
H	5,89	—	5,91
N	—	4,33	4,36

Colorimetrische Versuche mit Hülfe der Eisenchloridreaktion.

Das verschiedene Verhalten alter und frischer Präparate des Formylbernsteinsäureesters gegen Phenylisocyanat ist, wie erwähnt, eine Andeutung dafür, dass der Formylester nur im Anfange reine Enolform (Oxymethylenbernsteinsäure-

ester) ist und dass er mit der Zeit eine teilweise Umlagerung in die Aldoform erfährt. Er würde sich damit dem von W. Wislicenus untersuchten Formylphenylessigester anschliessen. Dass die beiden Isomeren nicht isolierbar sind, kann durch den Umstand bedingt werden, dass beide Formen flüssig sind. Aus diesem Grunde erschien es von Interesse, das Verhalten des Esters gegen Lösungsmittel zu untersuchen, von denen W. Wislicenus nachgewiesen hat, dass sie einen starken Einfluss auf die Konstitution des gelösten Formylphenylessigesters ausüben. Das Benzol und mit ihm die Lösungsmittel von geringem Dissociationsvermögen begünstigen die Enolform, Aethylalkohol und noch mehr Methylalkohol die Aldoform.

Da die Enolform Eisenchloridreaktion gibt, die Aldoform aber nicht, so liess sich durch die Intensität der Färbung ein Schluss auf das Vorwiegen der einen oder anderen Form ziehen. In analoger Weise ist nun auch beim Formylbernsteinsäureester der Einfluss der Lösungsmittel nachgewiesen worden. Die Methode[1]) bestand darin, dass Lösungen gleicher Concentration in verschiedenen Lösungsmitteln einige Zeit stehen blieben, darauf in genau gleicher Weise mit Alkohol verdünnt und gleiche Mengen dieser verdünnten Lösungen mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt wurden. Die Intensität der hierbei entstehenden Färbungen wurde mit dem Dubosq'schen Colorimeter verglichen. Als Vergleichsflüssigkeit diente immer die alkoholische Lösung, die in ihr enthaltene Farbenintensität wurde deshalb als „1" bezeichnet. Die Zahlen für die anderen Lösungsmittel geben die Höhe der Schicht an, welche mit der Schicht „1" der alkoholischen Lösung gleiche Intensität besitzt. Je grösser diese Zahl, desto geringer also die Farbenintensität, desto geringer auch der Gehalt an Enolform — und umgekehrt.

Gegenüber der von W. Wislicenus zuerst benutzten Methode wurde nur noch eine kleine Modifikation an-

[1]) Ann. d. Chem. 291, 147.

gebracht, indem der alkoholischen Lösung vor der weiteren Verdünnung mit Alkohol noch soviel von dem Lösungsmittel der damit zu vergleichenden Lösung zugesetzt wurde, als von dieser angewendet wurde. Dadurch wurden die Lösungen schliesslich inbezug auf das Lösungsmittel absolut gleich, nur inbezug auf das in ihr enthaltene Verhältnis der beiden Formen verschieden. Da die beiden letzteren sich ineinander umwandeln können, so musste sich beim Stehen der erst verschieden gefärbten, mit Eisenchlorid versetzten Lösungen schliesslich der gleiche Zustand herausbilden, d. h. die Intensität der Färbung musste mit der Zeit gleich werden — vorausgesetzt, dass alle Verdünnungen richtig ausgeführt waren. Dadurch war eine Kontrolle ermöglicht, ob der Versuch fehlerfrei war, und eventuell eine Möglichkeit gegeben, annähernde Korrekturen anzubringen.

Die Versuche wurden also in folgender Art ausgeführt: Je 0,200 g Ester wurden in 10 ccm Alkohol, Methylalkohol, Aether und Benzol gelöst und die 4 Lösungen verschlossen mehrere Tage stehen gelassen. Dann wurden je 2 ccm der alkoholischen und einer der anderen Lösungen abgemessen, zu der alkoholischen Lösung zunächst 2 ccm des anderen Lösungsmittels zugesetzt und nun beide mit Alkohol auf 10 ccm verdünnt. Unmittelbar darauf wurde je ein Tropfen einer Eisenchloridlösung aus einem Patenttropfglas hinzugegeben, umgeschüttelt und sofort im Colorimeter verglichen. Um Ablesungsfehler zu eliminieren, wurden eine grosse Zahl von Ablesungen (etwa 20) gemacht und aus diesen das Mittel genommen. Die Zahlen finden sich in der Tabelle angegeben.

Die verglichenen gefärbten Flüssigkeiten wurden nun wieder mehrere Tage im Dunkeln stehen gelassen und dann abermals verglichen. Sie hatten dann gleiche Farbenintensität angenommen.

Die alkoholischen Lösungen waren bei den ersten Messungen immer nur sehr schwach rosa gefärbt, ein

Zeichen, dass sie sehr wenig Enolform enthielten, obwohl reine Enolform in ihnen aufgelöst worden war.

1. Verhältnis der alkoholischen zur Benzollösung.

	Alkohol	Benzol	Zahl der Ablesungen
Anfangs	1,000	0,123[1])	19
Nach 7 Tagen	1,000	0,999	16

2. Verhältnis der alkoholischen zur Aetherlösung.

	Alkohol	Aether	Zahl der Ablesungen
Anfangs	1,000	0,189	21
Nach 5 Tagen	1,000	0,999	16

3. Verhältnis der alkoholischen zur Methylalkohollösung.

	Alkohol	Methylalkohol	Zahl der Ablesungen
Anfangs	1,000	[∞][2])	—
Nach 10 Tagen	1,000	1,002	20

Es zeigt sich also, dass in Methylalkohol keine Enolform, in Alkohol nur wenig, in Aether viel, in Benzol noch mehr enthalten ist. Die Reihenfolge ist dieselbe wie beim Formylphenylessigester, die Unterschiede aber noch grösser.

	Formylphenylessigester[3])	Formylbernsteinsäureester
Methylalkohol	2,00	[∞]
Alkohol	1,00	1,00
Äther	0,49	0,19
Benzol	0,24	0,12

Auch hier begünstigen also die nicht dissociierenden Lösungsmittel die Enolform, die Alkohole die Aldoform.

[1]) Färbung war sehr intensiv.

[2]) Die methylalkoholische Lösung zeigte anfangs gar keine Färbung mit Eisenchlorid, enthält also keine Enolform, färbte sich aber beim Stehen allmählich, und die beiden Lösungen wurden schliesslich gleich.

[3]) Ann. d. Chem. 291, 179.